

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-284188

(43)Date of publication of application : 12. 10. 2001

(51)Int. Cl.

H01G 9/058
C01B 31/08

(21)Application number : 2000-100859 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 03. 04. 2000 (72)Inventor : SHINOZAKI YASUO
HIRATSUKA KAZUYA
IKEDA KATSU HARU

(54) MANUFACTURING METHOD OF CARBON MATERIAL FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR ELECTRODE, AND MANUFACTURING METHOD OF ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR USING THE CARBON MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the manufacturing method of a carbon material with high capacitance per unit volume.

SOLUTION: Easily graphitizable carbon or a easily graphitizable carbon source is activated, and pore volume is set to 0.6 to 1.5 cm³/g. After that, mechanical impact force is applied for reducing the pore volume to 75% or lower of the pore volume which existed before the mechanical impact force is applied.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-284188

(P2001-284188A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

デマコト* (参考)

H 0 1 G 9/058

C 0 1 B 31/08

A 4 G 0 4 6

C 0 1 B 31/08

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-100859 (P2000-100859)

(22) 出願日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 篠崎 泰夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 100098121

弁理士 間山 世津子 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の製造方法及びこの炭素材料を用いた電気二重層キャパシタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 単位体積あたりの静電容量が高い炭素材料の製造方法の提供。

【解決手段】 易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源を賦活して、細孔容積を $0.6 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ とした後、機械的衝撃力を付与して、機械的衝撃力付与前の細孔容積の75%以下にまで細孔容積を縮小せしめる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源を賦活して、細孔容積を $0.6\text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ とする工程、および2) 上記1) の工程で賦活した易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源に機械的衝撃力を付与して、機械的衝撃力付与前の細孔容積の75%以下にまで細孔容積を縮小せしめる工程が含まれることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の製造方法。

【請求項2】 1) 易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源を賦活して、細孔容積を $0.6\text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ とする工程、および2) 上記1) の工程で賦活した易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源に機械的衝撃力を付与して、 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 未満に細孔容積を縮小せしめる工程が含まれることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の製造方法。

【請求項3】 賦活が、易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源とアルカリ金属化合物とを共存させて非酸化雰囲気中で加熱処理することによりなされる請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源が、石油コークスまたは石炭ピッチコークスである請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 機械的衝撃力付与時の重力加速度が1Gより大きい請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料が、 2000 ppm 以下のアルカリ金属を不純物として含有する請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の表面官能基量が $0.1\text{ ミリ当量/g} \sim 0.5\text{ ミリ当量/g}$ である請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の製造方法により得られた炭素材料と結合材とにより形成することを特徴とする電気二重層キャパシタ電極の製造方法。

【請求項10】 前記結合材としてポリテトラフルオロエチレンを用いて繊維化させ、前記電極の高密度を $0.6\text{ g/cm}^3 \sim 1.0\text{ g/cm}^3$ とする請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 炭素材料と結合材を含む電極をそなえる電気二重層キャパシタの製造方法において、前記電極は請求項9または10に記載の製造方法により得られることを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気二重層キャパシタ等の電極として好適に使用できる炭素材料の製造方法、電気二重層キャパシタ電極の製造方法および電気二

重層キャパシタの製造方法に関する。本発明の電気二重層キャパシタは、各種携帯機器用電源、家電製品待機電源、光通信UPSおよび電気自動車動力電源などの広い用途に好適に利用できる。

【0002】

【従来の技術】 電気二重層キャパシタとしては、集電体上に形成した活性炭を主体とする一対の電極の間にセパレータを挟んだ素子を、電解液と共に金属ケースと金属蓋と両者を絶縁するガスケットによって金属ケース中に密封したコイン型、又は一対のシート状電極をセパレータを介して巻回してなる巻回素子を電解液と共に金属ケース中に収容し、ケースの開口部から電解液が蒸発しないように封口した巻回型のものが知られている。

【0003】 また、大電流大容量向けの用途として、多数のシート状電極を、セパレータを介して積層してなる素子が組み込まれた積層型の電気二重層キャパシタも提案されている（特開平4-154106号、特開平3-203311号、特開平4-286108号）。すなわち、矩形に成形されたシート状電極を正極及び負極とし、セパレータを介して交互に複数積層して積層素子とし、正極と負極の端部に正極リード部材及び負極リード部材をかしめにより接続した状態でケース中に収容し、素子に電解液を含浸して蓋で密閉している。

【0004】 従来、電気二重層キャパシタを構成する電極は、大比表面積を有する活性炭を主体とするものであり、電解液には電解質を高濃度に溶解させるために水やプロピレンカーボネートなどの高誘電率の溶媒が使用されてきた。

【0005】 このような活性炭を主成分とする電極においては、活性炭自体の表面に形成される電気二重層に蓄積される電荷が電気二重層キャパシタの容量（静電容量）に寄与することになるため、比表面積が大きい活性炭が用いられている。

【0006】 通常活性炭は、おがくず、ヤシ殻等の植物由来の炭素源、コークス、ピッチ等石炭・石油系原料由来の炭素源またはフェノール樹脂、フルフリルアルコール樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成高分子系炭素源を、炭素化、賦活して製造される。

【0007】 炭素化は、一般に $500^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 程度の温度域の非酸化性の雰囲気下で炭素源を加熱することにより行われる。また賦活は、このようにして得られた炭化物を二酸化炭素や水蒸気を含んだ弱酸化性のガス中で、 $500^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ に加熱して、炭化物を酸化消耗させることにより細孔を形成し表面積を増大させる。あるいは、炭化物をその質量の等倍から数倍のアルカリ金属水酸化物（例えば KOH ）と混合した後、金属水酸化物の融点以上、 1000°C 以下の温度で不活性雰囲気下で数10分から5時間加熱して表面積を増大させる。アルカリ金属水酸化物は電気二重層キャパシタの耐久性を劣化させる要因となるので賦活後十分に洗浄し

て除去される。なお、本明細書において、「A～B（A、Bは数値）」とは、A以上B以下を示すものとする。

【0008】電気二重層キャパシタに求められる性能として重要なものは、a) 高い静電容量、b) 高いエネルギー密度、c) 充放電サイクルを繰り返した場合の高い耐久性、d) 低い内部抵抗などが挙げられる。これらの要求特性のうち、高い静電容量を示す電極材料として、ピッチ由来の炭素材料をアルカリ金属水酸化物共存下で加熱して賦活（アルカリ賦活）した活性炭、あるいはコークス由来の炭素材料をアルカリ賦活した活性炭の報告がなされている（特開平5-258996、特開平10-199767、特開昭63-78513、特開平10-199767、特開平11-31637）。特に、結晶性が比較的発達した炭素材料、例えば光学的異方性を示すピッチ、いわゆるメソフェーズピッチを炭素源とし、これをアルカリ賦活して得られた活性炭は質量あたり高い静電容量を示し、活性炭の高密度も比較的大きいため、電極として加工した際の電極の密度が大きく、単位体積あたりの静電容量が高い電気二重層キャパシタが得られるとの報告がある（特開平2-185008、特開平10-121336）。

【0009】また、結晶性が比較的低い炭素材料、例えばフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂あるいは光学的等方性を示すピッチを炭素源とし、これを水蒸気賦活やアルカリ賦活によって高比表面積化した活性炭は、活性炭の単位質量あたりの静電容量が高く、長期にわたって充放電を繰り返した際の耐久性も高いというメリットがある。しかし、活性炭の高密度が小さいことによる単位体積あたりの静電容量が小さいといったデメリットがある。

【0010】一般的に、結晶性の発達した炭素材料は水蒸気等の酸化性のガスによる賦活（ガス賦活）では、比表面積の増大が困難であるため、薬剤を用いた賦活（薬剤賦活）によって表面積の増大がなされる。とりわけ、アルカリ金属水酸化物を薬剤として用いたアルカリ賦活がしばしば用いられる。アルカリ金属水酸化物による賦活のメカニズムは詳細になっていない部分も多いが、例えばKOHを用いた賦活の場合、400℃～500℃の比較的低温からKOHが炭素層間に浸入していき、その過程で、炭素の炭酸塩化や発生した水や炭酸ガスとのガス化反応がおこり炭素を消費して比表面積を増大させるとともに、KOHが還元されて生じた金属カリウムが炭素層間にインターカレートして炭素層間の結合力を弱めているものと考えられている（「新版 活性炭、著者真田雄三、講談社サイエンティフィック」による）。このようにアルカリ賦活された活性炭は炭素層間の結合が弱くなっているため、電気二重層キャパシタの電極として用いた場合の充電時に、イオンが活性炭の細孔内に吸着するだけでなく、一部のイオンは炭素層間を押し広げる形で

細孔内に吸着し、静電容量を発現させているものと考えられる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記したような公知の活性炭は電気二重層キャパシタの電極として用いた場合に、電極質量あたりの静電容量は比較的大きな値が得られるものの、活性炭の細孔容積が大きいため、高密度が小さく、この活性炭を用いて電極を作製する際に電極の単位体積中に十分な質量の活性炭を充填することが困難となり、体積あたりの静電容量が十分に大きいものは得られていない。また、アルカリ賦活した活性炭の場合には、賦活のメカニズムから容易に推察されるように、アルカリ金属元素が炭素材料の骨格中に深く拡散浸透しているため、その洗浄除去は非常に困難である。本発明者らの検討によれば、アルカリ金属が活性炭電極中に多く残留していると、キャパシタの耐久性が低下する傾向がある。

【0012】本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決し、単位体積あたりの静電容量が高い炭素材料を製造する方法を提供し、さらに、この炭素材料を電極材料として用いて、高容量かつ高耐久性の電気二重層キャパシタを製造する方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、次のような、電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の製造方法、電気二重層キャパシタ電極の製造方法、および電気二重層キャパシタの製造方法が提供される。

(1) 1) 易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源を賦活して、細孔容積を $0.6 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ とする工程、および

2) 上記1)の工程で賦活した易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源に機械的衝撃力を付与して、機械的衝撃力付与前の細孔容積の75%以下にまで細孔容積を縮小せしめる工程が含まれることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の製造方法。

(2) 1) 易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源を賦活して、細孔容積を $0.6 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ とする工程、および

2) 上記1)の工程で賦活した易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源に機械的衝撃力を付与して、 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満に細孔容積を縮小せしめる工程が含まれることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の製造方法。

(3) 賦活が、易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源とアルカリ金属化合物とを共存させて非酸化雰囲気中で加熱処理することによりなされる(1)または(2)に記載の製造方法。

(4) 易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源が、石油コークスまたは石炭ピッチコークスである(1)～(3)

のいずれかに記載の製造方法。

(5) 機械的衝撃力付与時の重力加速度が1Gより大きい(1)~(4)のいずれかに記載の製造方法。

(6) 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の平均粒径が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ である(1)~(5)のいずれかに記載の製造方法。

(7) 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料が、200ppm以下のアルカリ金属を不純物として含有する(1)~(6)のいずれかに記載の製造方法。

(8) 電気二重層キャパシタ電極用炭素材料の表面官能基量が0.1ミリ当量/g~0.5ミリ当量/gである(1)~(7)のいずれかに記載の製造方法。

(9) (1)~(7)のいずれかに記載の製造方法により得られた炭素材料と結合材とにより形成することを特徴とする電気二重層キャパシタ電極の製造方法。

(10) 前記結合材としてポリテトラフルオロエチレンを用いて繊維化させ、前記電極の高密度を $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ とする(9)記載の製造方法。

(11) (9)または(10)に記載の製造方法により得られた電気二重層キャパシタ電極をそなえることを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【0014】既に述べたように、活性炭に代表される既存の電気二重層キャパシタ用の電極材料では、基本的に比表面積を大きくすれば、十分な質量あたりの静電容量が得られるが、一般に比表面積が大きな活性炭は細孔容積が大きくなり単位体積に充填できる活性炭の質量が減少するため、体積あたりの静電容量があまり増加しないという問題を抱えていた。本発明者らは、このような既存の活性炭に遊星ミルを用いて機械的衝撃力を付与して細孔を縮小せしめ、その活性炭を用いた電極の高密度を増大させて体積あたりの静電容量を増大せしめる検討をおこなった。しかしながら、これら従来の活性炭は細孔容積が減少するにともない質量あたりの静電容量が減少してしまい、この活性炭を用いた電極の密度は高くできるものの、体積あたりの静電容量が高い電極を得ることはできなかった。

【0015】本発明は、賦活、特にアルカリ賦活によって得られた比較的細孔容積の大きな易黒鉛化炭素材料は、機械的衝撃力を付与して細孔容積を縮小せしめても、質量あたりの静電容量が殆ど減少しないため、高い質量あたりの静電容量を維持したままこの炭素材料を主成分とした電極の高密度を増大せしめることが可能であるという発見に基づきなされたものである。

【0016】本発明の方法により得られる炭素材料は、質量あたりの静電容量が大きく、細孔容積が従来の活性炭と比較して小さいため、電極密度を高く出来、結果として体積あたりの静電容量が高い。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明によれば、電気二重層キャ

パシタ電極用炭素材料は、

1) 易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源を賦活して、細孔容積を $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ~ $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ とする工程、および

2) 上記1)の工程で賦活した易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源に機械的衝撃力を付与して、機械的衝撃力付与前の細孔容積の75%以下にまで細孔容積を縮小せしめる工程により製造される。

【0018】あるいはまた、本発明によれば、電気二重層キャパシタ電極用炭素材料は、

1') 易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源を賦活して、細孔容積を $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ ~ $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ とする工程、および

2') 上記1)の工程で賦活した易黒鉛化炭素または易黒鉛化炭素源に機械的衝撃力を付与して、 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 未満に細孔容積を縮小せしめる工程により製造される。

【0019】本発明の方法により得られる炭素材料は、高い電極密度を得るために、細孔容積が好ましくは $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 未満、より好ましくは $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 未満であり、従来の電気二重層キャパシタ電極に用いられる炭素材料よりは小さい細孔容積を有していることが特徴である。細孔容積がこの範囲より小さいと質量あたりの静電容量が低下し、またこの範囲より大きいと電極密度が高くなるためである。

【0020】さらに、本発明の方法により得られる炭素材料は、平均粒径が好ましくは $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $3\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲に入る。平均粒径がこの範囲より小さいと電極の密度は高くなり過ぎ、電極層内部での電解液の移動度が低下するためキャパシタの内部抵抗が高くなるとともに、 $1\mu\text{m}$ 未満の微粉末が増加するため、電極からの微粉末の脱落が生じやすくなり、漏れ電流の増大が生ずるためである。平均粒径がこの範囲より大きいと、電極層内部で炭素材料粒子同士が凝集して電極層に大きな空間をつくりやすく、電極密度を高くしにくくなるためである。

【0021】本発明で用いる炭素材料は、易黒鉛化炭素であることが望ましい。一般に炭素材料は、3000℃程度の高温に加熱した場合に黒鉛構造となる易黒鉛化炭素と完全に黒鉛構造にならない難黒鉛化炭素に大きく大別される。これら2種類の炭素材料のうち、難黒鉛化炭素は、本発明の製造方法で行われる機械的衝撃力付与による細孔容積縮小処理後の質量あたりの静電容量の減少が大きいのに対して、易黒鉛化炭素は細孔容積縮小処理後の質量あたりの静電容量の減少が殆どないので、本発明では、易黒鉛化炭素を用いるのが好ましい。

【0022】高温加熱によりこのような易黒鉛化炭素を形成する易黒鉛化炭素源としては、一般的な熱可塑性樹脂、例えば塩化ビニル系樹脂、ポリアクリロニトリル、

ブチアール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセテート樹脂等がある。これらを500℃～1100℃で加熱することにより易黒鉛化炭素が得られる。また、石油系ピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ系材料、あるいはこれらのピッチを熱処理して得られたコークス類も本発明に好適な易黒鉛化炭素源として挙げられる。コークス類は、価格が安いこと、市場で安定的に供給されていることなどの点で、好適である。石油コークスや石炭ピッチコークスは、揮発分が数%～10数%程度と比較的少なく、炭化がかなり進行しているため、そのままの状態ですら賦活処理を行うことができるが、好ましくは、これらコークス類を非酸化雰囲気ですら加熱して揮発分を1質量%～5質量%にした炭化品を賦活すると、静電容量が高く、賦活後に細孔容積の縮小処理を行っても静電容量の低下が少ない炭素材料が得られる。なお、本明細書において、「質量%」とは、質量比を百分率で表したものとす

【0023】本発明では、上記した易黒鉛化炭素源を炭化した易黒鉛化炭素、あるいは揮発分が少ない易黒鉛化炭素源はそのままの状態ですら賦活する。賦活は一般的な賦活方法が適用可能であるが、好ましくは炭素材料と薬剤を加熱処理する薬剤賦活、とりわけ、薬剤としてアルカリ金属化合物を用いたアルカリ賦活が好ましい。アルカリ賦活する場合のアルカリ金属化合物としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ炭酸塩も使用できるが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物の一種以上を使用することが好ましく、特に水酸化カリウムが好ましい。

【0024】このようなアルカリ金属化合物を、原料となる炭素あるいは炭素源に対し、質量比で0.2～5.0倍量添加・混合し、アルカリ金属水酸化物の融点以上、好ましくは300℃～1000℃、より好ましくは500℃～900℃の温度で、30分～10時間、非酸化雰囲気中で加熱する。アルカリ金属化合物は、この温度において分解し、生じたアルカリ金属が炭素材料を強力に侵食し、炭素材料中の結晶の層間の結合力を弱めるとともに、炭素材料中に複雑に発達した多孔質構造が形成され、細孔容積が増大する。本発明では、賦活時の温度や時間、アルカリ金属化合物と炭素材料との混合比を適宜変更して、細孔容積が0.6 cm³/g～1.5 cm³/gとなるようにする。

【0025】賦活完了後の炭素材料の細孔容積がこの範囲より小さい場合は、キャパシタを構成した際の電解質イオンの吸着が困難になるため、静電容量が低下し、また、細孔容積がこの範囲より大きい場合は、静電容量は増加するが炭素材料中の導電パスが寸断されるため、キャパシタを構成した際の内部抵抗の増大をもたらす。

【0026】なお、本発明における賦活という処理は、

炭素材料になんらかの処理を施し、細孔容積を増大させる処理を意味しており、細孔容積が増大出来れば、本明細書に詳述した手法によらなくても差し支えない。

【0027】アルカリ賦活後の炭素材料は、アルカリ金属を水洗または酸等で中和、水洗し、十分に乾燥される。

【0028】本発明の方法により得られる炭素材料は含有されるアルカリ金属が2000 ppm以下、より好ましくは1500 ppm以下、さらに好ましくは500 ppm以下であることが望ましい。本発明の方法により得られる炭素材料に含有されるアルカリ金属は、炭素源となる原料中にもともと含まれていたものもあるが、大部分は炭素材料をアルカリ金属化合物と混合して熱処理した際に炭素材料中に取り込まれたものである。炭素材料中に取り込まれたアルカリ金属の大部分は、その後の洗浄処理によって除去可能であるが、洗浄処理が不十分であると、アルカリ金属の残留量が2000 ppmを越える値となり、キャパシタセルを構成した際にアルカリ金属と電解液の反応が生じ耐久性を劣化させる原因となり好ましくない。

【0029】さらに本発明の方法により得られる炭素材料では、表面官能基量が好ましくは0.1ミリ当量/g～0.5ミリ当量/g、より好ましくは0.2ミリ当量/g～0.4ミリ当量/gである。表面官能基量がこの範囲より多くなると静電容量は高くなるものの、セルを構成した際のガス発生によるセル内圧の上昇が著しく、長期耐久性が悪くなるおそれがある。表面官能基量がこの範囲より少ないと静電容量が低下するおそれがある。

【0030】本発明の方法により得られる炭素材料は機械的衝撃力の付与による細孔容積の縮小処理の過程で表面官能基が増加し、キャパシタセルの耐久性を劣化させるため、表面官能基量の制御は非常に重要である。なお、本発明においては、炭素材料の表面官能基量の制御は、炭素材料に機械的衝撃力を付与して細孔容積の縮小処理を施した後、真空中や窒素ガス中などの不活性雰囲気中で300℃以上750℃未満の温度で10分～10時間熱処理をすることにより行うことが望ましい。

【0031】本発明の方法により得られる炭素材料では、上述の理由から表面官能基量の制御を行うことが望ましいが、炭素原料の種類や、アルカリ金属化合物との加熱処理条件によっては、そのままの状態ですら表面官能基量が上記の好ましい範囲に入ることがあり、この場合には、あえて熱処理を施す必要はない。なお、表面官能基量が多いとキャパシタセルの耐久性が悪くなるという事実は既に報告されている（電気化学、59巻、7号、1991年、607ページ～613ページ）。

【0032】本発明における炭素材料の表面官能基量にこのような下限値を設けるのが好ましい理由として、さらに下記のことが挙げられる。即ち、アルカリ金属化合物と炭素材料を混合後加熱処理することで、炭素材料中

10

20

30

40

50

のミクロな黒鉛結晶の層間にアルカリ金属が拡散し、層間結合を弱めて、電気二重層容量発現の場となる新たな表面を形成するものと考えられる。本発明では、好ましくは賦活・洗浄・細孔容積縮小処理が完了した炭素材料に熱処理を施し表面官能基量を低減せしめるが、この際の熱処理温度を高めると、上述のようにして新たに形成された表面同士が再度強固に結合して電気二重層容量発現の場を過度に減少せしめてしまう。そのため、表面官能基量は減少するものの静電容量が低下してしまうからである。また、このような熱処理の過程で、炭素材料の細孔容積が若干減少する場合があるが、熱処理後に測定した細孔容積が $0.6 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であれば、キャパシタ電極として用いる上で問題はない。

【0033】本発明の炭素材料の製造方法では、賦活と洗浄が完了した炭素材料に機械的衝撃力を付与して、機械的衝撃力付与前の細孔容積の75%以下、好ましくは60%以下、あるいは、細孔容積縮小処理後の細孔容積の絶対値が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満にまで細孔容積を縮小せしめる。賦活後の炭素材料は、質量あたりの静電容量は大きいものの、細孔容積が大きい場合、結合材と混合してシート状に成形された電極の高密度が $0.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ 未満にしかできない。そのため、体積あたりの静電容量を大きくできないので、電極密度を増大させるために細孔容積を縮小させることが必要となる。細孔容積縮小処理後の細孔容積が機械的衝撃力付与前の細孔容積の75%より大きい場合、あるいは細孔容積縮小処理後の細孔容積の絶対値が $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ より大きい場合は、電極密度を高める効果が少ない。また細孔容積縮小処理後の細孔容積の絶対値が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ より小さいと電極密度は高くなるが、炭素材料の質量あたりの静電容量の低下が著しくなるため、電極体積あたりの静電容量はかえって低下する。

【0034】ここでいう細孔容積の縮小処理とは、より具体的には、賦活工程で形成された多孔質の炭素材料に機械的衝撃力を付与して細孔の一部を潰し、嵩の低い炭素材料へと転換する処理である。この工程では、一般的な有機系電解質（例えば4級アンモニウム塩）イオンの吸着が困難であり、静電容量の発現に殆ど寄与しないと考えられる直径1nm以下のミクロ細孔が優先的に潰される。

【0035】機械的衝撃力を付与する方法としては、種々のものが考えられるが、たとえばドッジクラッシャー、ダブルロールクラッシャー、エッジランナー、ジョークラッシャー、コーンクラッシャー、ハンマーミル、ロータリークラッシャー、デスククラッシャー、ロッドミル、ボールミル、振動ミル、遊星ミル、チューブミル、ローラーミル、アトリションミル、ジェットミル、ミクロンミル、マイクロマイザー等を使用することが可能である。但し、本工程は、炭素材料の粒径を小さくするのが主目的ではなく、細孔を潰して縮小させることが

主眼となるので、なるべく大きな衝撃力が粉体に付与出来る装置が好ましい。即ち、衝撃力が重力加速度Gを単位としたときに、1G、好ましくは1.5Gを超えるような衝撃力が付与できることが好ましく、装置としては例えば遊星ミル、振動ミル、アトリションミルなどが好適である。また衝撃力は20G以下であると装置に過度の負担をかけず好ましい。粉碎媒体を使用した粉碎機の場合、衝撃力になるべく大きくなるようにするため、比重の大きな媒体を使用するのが好ましい。好適な媒体としては、ジルコニア、アルミナ、タングステンカーバイド、スチール等が挙げられる。但し、処理過程で、粉碎機内面ならびに粉碎媒体から、それぞれの材料が不純物として炭素材料に混入するので、キャパシタセルを構成した際に電気化学的に安定な材質であることが更に望ましい。電気化学的に安定な材質としては、酸化物系のセラミックスが挙げられる。媒体の形状は、球状、棒状、多面体形状等いずれのものでも好適に使用できるが、球状のボール形状のものが、衝撃エネルギーの印加効率が高く、媒体材質の炭素材料への混入も少なく好ましい。

【0036】機械的衝撃力付与時の重力加速度が1G以下の装置を用いた場合（例えば回転式ボールミル）でも、細孔容積の縮小処理は可能であるが、衝撃エネルギーが小さいため、処理時間が長くなる。また細孔容積があまり縮小しないうちに炭素材料の微細化（粉碎）が過度に進行してしまい、電極形成に好適な粒度範囲を逸脱してしまう等の問題があり、例えば振動ミルや遊星ミル、アトリションミルといった高い機械的衝撃力を付与出来る装置と比べるとデメリットが多い。

【0037】細孔容積縮小処理は基本的に乾式法と水やエタノールといった溶媒と炭素材料を混合したスラリー状態で処理を行う湿式法とのいずれもが適用可能である。しかし、湿式法の場合は細孔容積の縮小よりも粒径の微細化の方が進行しやすい点、処理終了後に溶媒を除去する必要があり、工程が煩雑となる点などから、乾式法がより好ましい。乾式法で処理を行う場合、炭素材料の性状によっては、粉体の流動性が非常に高い場合がある。このような場合、粉碎処理媒体が衝突して炭素材料に衝撃力が付与される瞬間に、媒体間のすき間から炭素材料が押しだされ、媒体同士が直接衝突することが多くなり細孔容積縮小の効率が低下するとともに、媒体からの微細な脱落粉による炭素材料の汚染が顕著になる場合がある。このような場合には、炭素材料の質量に対して20質量%以下、好ましくは10質量%以下の処理助剤を添加することが望ましい。処理助剤としては、水、アルコール等の有機溶媒、あるいはステアリン酸塩等の滑剤が挙げられる。このような助剤を少量添加することにより、炭素材料粉末の流動性が若干悪くなり、処理媒体（粉碎ボール等）に付着するようになるので、媒体同士の衝突時の衝撃力が高効率に炭素材料に伝達されるようになることと、媒体からの汚染も低減される。

【0038】細孔容積縮小処理に要する時間は、処理装置の種類、媒体の比重、媒体と炭素材料の仕込み比率などによって異なってくるので、一義的に決定することは出来ないが、炭素材料の粒径が過度に微細化することを防止するため、なるべく24時間以下、特に12時間以下で処理を完了するのが好ましい。そのためには、装置の能力内で可能な限り高い重力加速度を印加するのが好ましい。

【0039】乾式法で処理する場合の雰囲気は、大気雰囲気でも可能であるが、炭素材料の破碎によって新たに生じた表面に官能基が生成することがあるので、処理雰囲気は窒素ガスやアルゴンといった不活性の雰囲気で行うことが望ましい。

【0040】本発明における炭素材料の細孔容積は、以下のようにして、カンタクローム(Quantachrome)社のオートソープ1(Autosorb-1)またはそれと同等の機能を有する装置を使用して測定された値である。

【0041】細孔容積は、予め真空中で200℃で12時間以上乾燥させた試料に液体窒素温度で窒素ガスを吸着させて得られた吸着等温線の相対圧力0.995での窒素ガスの吸着量を液体窒素の体積に換算した体積で表している。

【0042】本発明でいう炭素材料の粒径は、まず炭素材料粉末約0.1gを50cm³のエタノール中に投入し、周波数43KHz、出力45Wの超音波を10分以上照射した後、レーザー散乱法(リーズアンドノースラップ社のマイクロトラック2型粒度計を使用)で測定し、結果を累積体積50%粒径(D50)で表示したものである。

【0043】本発明で得られた炭素材料の表面官能基量は以下の方法で測定されたものである。

(1) 0.5モル/LのNaOH水溶液を用意し、これを0.1モル/LのHCl水溶液で中和滴定してファクターを求めておく。

(2) 上記NaOH水溶液に、150℃の真空中で5時間以上乾燥された炭素材料1gを添加し、20℃で24時間振とうする。

(3) 上記の振とう液から炭素材料を濾別し、濾液を先に使用した0.1モル/LのHCl水溶液で中和滴定しファクターを求める。

(4) (1)と(3)で求めたファクターの差から、炭素材料の表面官能基量を計算する。計算の方法はCarbon誌(Vol132, No5, pp759-769, 1994)に記載されている。

【0044】本発明の方法により得られる炭素材料に含有されるアルカリ金属量は以下の手法で分析されたものである。まず炭素材料をマイクロ波試料分解装置の高圧容器に入れ、硝酸を加えて低出力のマイクロ波を照射し、容器内部を高温高圧状態にして炭素材料を酸分解する操作を数回繰り返した後、硫酸、過塩素酸を順次添

加しながらマイクロ波出力を徐々に高くしながら、炭素材料を完全に分解する操作を行った。炭素材料が完全に分解され、残渣が存在しないことが確認された後、分解液をICP発光分光法で定量した。

【0045】本発明に従えば、また、上記したような製造方法で得られた炭素材料と結合材とを含有し、必要な場合にはさらに導電性付与材を含有し、好ましくは高密度0.6g/cm³~1.0g/cm³である電気二重層キャパシタ用の電極が提供される。電極の高密度をこの範囲とする理由は、高密度が0.6g/cm³より小さいと十分な体積あたりの容量が得にくい。高密度が1.0g/cm³より大きいと、体積あたりの容量は高くなるものの、キャパシタセルの抵抗が大きくなりやすい。

【0046】本発明の製造方法で製造された炭素材料は上記したように細孔容積が小さく嵩が低いので、電極を成形する場合に高密度の大きな電極が成形出来、体積あたりの静電容量が高い電極となりうる。

【0047】本発明による電気二重層キャパシタ電極は、より詳しくは、上記炭素材料と結合材、必要によっては導電性付与材を加えて構成される。この電極は、例えば、本発明による炭素材料の粉末とポリテトラフルオロエチレン等の結合材と好ましくは導電材とをアルコール等の溶媒の存在下で十分混練した後、押し出し成形法等を用いて板状に成形し、さらにロール圧延等の方法で、薄いシート状に加工することによって電極に成形される。こうして得られたシート状の電極は、溶媒を乾燥した後、導電性接着剤等を介して集電体と接合させることによって電極構成体とされる。また、炭素材料の粉末と結合材および、場合によっては導電材とを溶媒と混合してスラリーとし、集電体金属箔の上にコートし、乾燥して集電体と一体化された電極構成体を得ることもできる。

【0048】結合材としては、上記したポリテトラフルオロエチレンの他に、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、又はポリアクリル酸等が使用できるが、これらの中でもポリテトラフルオロエチレンはシート状に電極を成形する場合には特に好ましい結合材である。ポリテトラフルオロエチレンは、混練過程、押し出し成形過程および圧延過程で混合物に付与される応力により繊維状に形態を変化し、この繊維が三次元網目構造を形成して炭素材料や導電性付与材を固定化し、キャパシタを構成した場合のマイクロショートの原因となる電極シートからの炭素材料微粒子の脱落が最小限に抑制する。また他の結合材が薄膜状となって炭素材料や導電性付与材を結着するのと異なり、ポリテトラフルオロエチレンは繊維状態で炭素材料粒子や導電性付与材を結合するため、結合材による炭素材料表面の閉塞が少なく、

炭素材料粒子の表面があまねく、静電容量の発現サイトとして利用される点でも、メリットが大きい。ポリテトラフルオロエチレンは分子量が100万以上のものが繊維化しやすく好ましい。

【0049】電極中の結合材の含有量は、活性炭と結合材の含量中0.5~20質量%程度とするのが好ましい。結合材の量が0.5質量%未満であると電極の強度が不足し、20質量%を超えると電気抵抗の増大や容量の低下が起き好ましくない。電極の強度と容量のバランスから、結合材の配合量は0.5~10質量%とするのがより好ましい。なお、架橋ポリマーの架橋剤としては、アミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類又はパーオキサイド類が好ましい。

【0050】本発明の方法により得られる炭素材料は、易黒鉛炭素であり、比較的黑鉛の微結晶が発達しているため、それ自身の電気抵抗が低く、必ずしも導電性付与材を添加する必要はないが、大電流放電用のキャパシタのように、キャパシタの内部抵抗が著しく低いものが要求される場合には、導電性付与材を添加して電極の内部抵抗を低減することが好ましい。導電性付与材としては、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム等の粉末が用いられる。これらのうち、少量でも導電性を向上させる効果が大きいことから、カーボンブラックの1種であるケッチェンブラック又はアセチレンブラックを使用するのが好ましい。

【0051】導電性付与材を添加する場合の配合量は、炭素材料粒子との含量中1質量%以上、特に5質量%以上配合するのが好ましい。配合量が少なすぎると電極の抵抗の低減効果が少ない。また配合量が多すぎると、炭素材料の含有割合が相対的に減って電極の静電容量が減るため、配合量の上限は30質量%以下、特に15質量%以下とするのが好ましい。

【0052】スラリーを形成する溶媒としては、上記結合材を溶解できるものが好ましく、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、エチルアセテート、ジメチルフタレート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、水等が適宜選択される。

【0053】さらに、本発明では、上記したような体積あたりの静電容量が高められた電極を備えた電気二重層キャパシタを提供する。炭素材料と結合材、あるいは炭素材料と導電性付与材と結合材を含有した電極は集電体と一体化された後、セパレータを介して対向され、電解液中に含浸されてキャパシタの基本構成単位が形成される。

【0054】電極と一体化される集電体としては、電気化学的、化学的に耐食性のある導電体であればよい。炭素材料を主成分とする電極の集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等が

用いられる。なかでも、ステンレス鋼とアルミニウムが性能と価格の両面で好ましい。

【0055】集電体の形状は箔でもよいし、三次元構造を有するニッケルやアルミニウムの発泡金属やステンレス鋼のネットやウールでもよい。

【0056】本発明の電気二重層キャパシタの電解液としては、それ自身公知あるいは周知の水系あるいは有機系電解液を使用できるが、特に有機系電解液を用いた場合に単位体積あたりに蓄えられるエネルギー量が増大し好適である。有機系電解液の場合、電解液の分解電位が水系電解液の2倍以上あることから、電圧の二乗と静電容量の積の2分の1に比例するエネルギー密度の点で、水系の電解液より有利となるからである。

【0057】有機系溶媒としては、電気化学的に安定なエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、スルホラン誘導体、3-メチルスルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、グルタロニトリル、バレロニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートから選ばれる1種以上からなる溶媒が好ましい。これらは混合して使用することも可能である。

【0058】有機系電解液の電解質としては、 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 若しくは $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$ (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基を示す。)で表される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_4^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 又は $(SO_2 R^5)(SO_2 R^6)N^-$ (R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基又はアルキレン基を示し、 R^5 と R^6 が環を形成していてもよい。)から選ばれるアニオンとからなる塩が好ましい。

【0059】具体的には、例えば、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 及び $(C_2H_5)_3(CH_3)PBF_4$ 等が好ましいものとして挙げられる。電解液中のこれらの塩の濃度は0.1~2.5モル/l、さらには0.5~2モル/l程度とするのが好ましい。

【0060】正極と負極の間に挿入されるセパレータとしては、例えばポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、ガラス繊維、合成セルロース等を用いた不織布や紙、あるいはこれらの繊維の混合不織布や混合紙、またポリプロピレンやポリテトラフルオロエチレン等の多孔質フィルムなどが好適に使用できる。特に多孔質フィルムは強度が強く、破断伸びも大きく、抵抗も低いなどのメリットがあり特に好ましい。

【0061】本発明の電気二重層キャパシタは、一対のシート状電極の間にセパレータを介して電解液とともに金属ケースに収容したコイン型、一対の正極と負極をセ

10

20

30

40

50

パレータを介して巻回してなる巻回型、セパレータを介して多数のシート状電極を積み重ねた積層型等いずれの構成もとることができる。

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明する。なお、各例の原料、炭化、賦活条件及び賦活後の炭素材料の物性を表1に、機械的衝撃力付与の条件及び得られる炭素材料の物性を表2に、電極密度とキャパシタ性能を表3に示す。

【0062】【実施例1】市販の石油コークスを約3mmに粒度調整後、窒素雰囲気下、800℃で3時間熱処理をして炭化した。炭化処理品の揮発分をJIS、M8812に記載の方法で測定したところ3.2質量%であった。次にこの炭化品の質量の3倍の水酸化カリウム粒を加えた後良く混合し、耐食性合金るつぼ中に入れ、窒素ガス雰囲気下、800℃で5時間加熱して賦活処理をした。処理終了後、水洗、塩酸での中和、水洗を繰り返して炭素材料中のカリウム残留量を500ppmとした。この状態での炭素材料の細孔容積は0.9cm³/gであり、平均粒径は30μmであった。こうして得られた炭素材料20gとジルコニア製ボール2000gを内容積0.7Lのアルミナ製ボットに投入し、振動ミルにセットして重力加速度6Gの衝撃力を60分間付与して細孔容積縮小処理を行った。処理完了後の炭素材料の細孔容積は0.4cm³/gであり、平均粒径は3.5μmであった。機械的衝撃力付与による細孔縮小率は44%であった。

【0063】また、得られた炭素材料の表面官能基量を測定したところ0.35ミリ当量/gであった。

【0064】次に得られた炭素材料80質量%、導電性付与材としてカーボンブラックの一種であるケッチェンブラックEC10質量%、及び結合材として分子量100万のポリテトラフルオロエチレン粉末10質量%からなる混合物にエタノールを添加しつつ混練し、剪断力によりポリテトラフルオロエチレン粉末を繊維状に変化させた。次に得られた混合物をロール圧延法により圧延し、厚さ0.2mmの電極シートを得た。これを200℃で2時間真空乾燥した。次にドライエアー中で、このシートから直径20mmの2枚の電極を打ち抜き、質量を測定し、外形寸法と質量の関係から電極の高密度を判定したところ0.78g/cm³であった。

【0065】次にこれらの電極を正極および負極とし、黒鉛系の導電性接着剤でそれぞれ集電体であるアルミニウムシートに接着した。さらに、アルミニウムシートに接着した正極と負極を250℃で4時間真空乾燥した後、乾燥アルゴン雰囲気中で1モル/lの濃度の(C₂H₆)₂NBF₄を含有するプロピレンカーボネート溶液を電極に含浸させた。ついでガラス繊維不織布セパレータを介して両極を対向させ、2枚のガラス板に挟んで一定圧力で締めつけた後固定した。

【0066】完成したモデル型キャパシタセルに2.5

Vの電圧を印加し、静電容量(正負極の合成容量)と内部抵抗を測定したところ3.3Fと2.3Ωであった。

【0067】また、40℃のアルゴン雰囲気恒温槽中で0~2.5Vの間で1Aの定電流による充放電を3000サイクル繰り返し、サイクル試験後の静電容量と内部抵抗を測定して性能変化率を評価した。その結果静電容量の減少率は10%、内部抵抗の増加率はプラス13%であった。

【0068】【実施例2】賦活時の温度を900℃とした以外は、実施例1と同様にして炭素材料を得た。得られた炭素材料を実施例1と全く同一の条件で洗浄し、実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。こうして得られた炭素材料を処理時間を90分とした以外は実施例1全く同様にして細孔容積の縮小処理をした。得られた炭素材料の物性を表2に示す。

【0069】この炭素材料を用いて、実施例1と同様にして電極を作製し、評価した。さらに、この電極を用いて、実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製し、評価した。これらの結果を表3に示す。

【0070】【実施例3】実施例1で得られた細孔容積縮小処理後の炭素材料をアルゴン雰囲気下、600℃で4時間熱処理した以外は実施例1と全く同様にして炭素材料を得た。得られた炭素材料を実施例1と同様に評価した。結果を表1および2に示す。

【0071】この炭素材料を用いて、実施例1と同様にして電極を作製し、評価した。さらに、この電極を用いて、実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製し、評価した。これらの結果を表3に示す。

【0072】【実施例4】軟化点300℃の市販の石炭系ピッチを窒素雰囲気下、800℃で3時間熱処理して揮発分4.1質量%の炭化品を得た。この炭化品をジョークラッシャーで3mm程度に粒度調整後、炭化品の質量の4倍の水酸化カリウム粒を加えた後良く混合し、耐食性合金るつぼ中に入れ、窒素ガス雰囲気下、850℃で5時間加熱して賦活処理をした。処理終了後、水洗、酸洗浄、水洗を繰り返した後、得られた炭素材料を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0073】こうして得られた炭素材料を処理時間を90分とした以外は実施例1と全く同一の条件で、細孔容積縮小処理を行った。得られた炭素材料の物性を表2に示す。

【0074】この炭素材料を用いて、実施例1と同様にして電極を作製し、評価した。さらに、この電極を用いて、実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製し、評価した。これらの結果を表3に示す。

【0075】【実施例5】平均粒径20μmの市販のメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)を窒素雰囲気下、750℃で4時間炭化して揮発分5.8%の炭化品を得た。次にこの炭化品の質量の4倍の水酸化ナトリウム粒を加えた後良く混合し、耐食性合金るつぼ中に入れ、窒素ガ

ス雰囲気下、900℃で5時間加熱して賦活処理をした。処理終了後、水洗、酸洗浄、水洗を繰り返した後、得られた炭素材料を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0076】こうして得られた炭素材料を内容積0.3Lのアルミナ製ポットに10gとジルコニア製ボール800g投入し、遊星ミルにセットして重力加速度80Gの衝撃力を10分間付与して細孔容積縮小処理を行った。さらに処理完了後の炭素材料を真空中550℃で3時間熱処理を行った。得られた炭素材料の物性を表2に示す。

【0077】この炭素材料を用いて、実施例1と同様にして電極を作製し、評価した。さらに、この電極を用いて、実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製し、評価した。これらの結果を表3に示す。

【0078】[比較例1] 実施例1で得られた賦活・洗浄後の炭素材料に細孔容積縮小処理を施さなかった。得られた炭素材料の物性を表2に示す。

【0079】この炭素材料を用いて、実施例1と同様にして電極を作製し、評価した。さらに、この電極を用いて、実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製し、評価した。これらの結果を表3に示す。

【0080】[比較例2] 実施例1で得られた賦活・洗浄後の炭素材料に窒素気流中900℃×5時間の条件で熱処理を施した。得られた炭素材料を実施例1と同様に評価した。結果を表1および2に示す。

【0081】この炭素材料を用いて、実施例1と同様にして電極を作製し、評価した。さらに、この電極を用いて、実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製し、評価した。これらの結果を表3に示す。

【0082】[比較例3] 賦活時の温度を750℃とした以外は実施例4と全く同様にして賦活品を得た。得られた賦活品は実施例4の洗浄回数の3倍の回数の洗浄がなされた。こうして得られた炭素材料を実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0083】得られた炭素材料を、回転式ボールミルを用いて粉碎処理を行った。粉碎は、炭素材料20gとアルミナボール1000gを内容積0.7Lのポット中に投入し、乾式で12時間回転させることにより行った。得られた炭素材料の物性を表2に示す。

【0084】この炭素材料を用いて、実施例1と同様にして電極を作製し、評価した。さらに、この電極を用いて、実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製し、評価した。これらの結果を表3に示す。

【0085】[比較例4] 実施例5で得られた賦活後の洗浄まで完了した炭素材料20gとジルコニアボール1300gを0.7Lのポットに投入し、回転式ボールミルを用いて48時間細孔容積縮小処理を行った。得られた炭素材料を実施例1と同様に評価した。結果を表1お

よび2に示す。

【0086】この炭素材料を用いて、実施例1と同様にして電極を作製し、評価した。さらに、この電極を用いて、実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製し、評価した。これらの結果を表3に示す。

【0087】

【表1】

		賦活後の物性			賦活条件		揮発分 重量%	炭化条件	原料	
		細孔容積 cm ³ /g	粒径 μm	K濃度 ppm	条件 温度×時間	KOH/C				
実施例1	石油コークス	0.9	30	500	800×5	3	3.20%	800×3	↑	実施例1
実施例2	↑	1.4	25	100	900×5	↑	↑	↑	↑	実施例2
実施例3	↑	0.9	30	500	800×5	↑	↑	↑	↑	実施例3
実施例4	石炭系ピッチ	1.3	50	120	850×5	4	4.10%	↑	↑	実施例4
実施例5	MCMB	1.4	19	600	900×5	4	5.80%	750×4	↑	実施例5
比較例1	石油コークス	0.9	30	500	800×5	3	3.20%	800×3	↑	比較例1
比較例2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	比較例2
比較例3	石炭系ピッチ	0.3	85	3000	750×5	4	4.10%	↑	↑	比較例3
比較例4	MCMB	1.4	19	600	900×5	4	5.80%	750×4	↑	比較例4

【0088】

【表2】

	機械的衝撃力付与条件			炭素材料の物性			
	方法	時間	熱処理 温度×時間	粒径 μm	細孔容積 cm ³ /g	表面官能基 ミリ当量/g	細孔縮小率 %
実施例1	振動ミル	60分	無し	3.5	0.4	0.35	44
実施例2	↑	90分	↑	3.1	0.37	0.45	26
実施例3	↑	60分	600×4	3.5	0.38	0.21	42
実施例4	↑	90分	無し	4.2	0.48	0.42	37
実施例5	遊星ミル	10分	550×3	2.4	0.3	0.25	21
比較例1	無し	無し	無し	30	0.9	0.29	100
比較例2	↑	↑	900×5	28	0.35	0.05	39
比較例3	ボールミル	12時間	無し	2.1	0.29	0.51	97
比較例4	↑	48時間	無し	0.8	1.2	0.60	86

$$\text{細孔縮小率 (\%)} = \frac{\text{処理後の細孔容積}}{\text{処理前の細孔容積}} \times 100$$

【0089】

* * 【表3】

	電極密度 g/cm ³	キャパシタ性能			
		容量 F	抵抗 Ω	容量減少率 %	抵抗増加率 %
実施例1	0.78	3.3	2.3	10	13
実施例2	0.80	3.6	2.5	15	15
実施例3	0.79	3.4	2.5	8	7
実施例4	0.70	3.1	2.2	20	16
実施例5	0.82	3.2	2.8	12	15
比較例1	0.56	2.4	2.8	13	16
比較例2	0.70	0.9	10.5	5	10
比較例3	0.89	1.0	12.3	50	60
比較例4	0.60	1.9	2.2	58	61

【0090】

【発明の効果】本発明の方法により得られた炭素材料は、その製造工程における細孔容積を縮小させる工程により、細孔容積が最適化されているため、この炭素材料を用いることにより高密度の電極を得ることが出来、体※

※積あたりの静電容量が高い電気二重層キャパシタを提供することが出来る。さらに本発明の方法により得られた炭素材料は、不純物量や表面官能基量が低いレベルに抑えられているため、これを電極材料として用いた電気二重層キャパシタは耐久性が優れたものとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 克治
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4G046 HA06 HA07 HB02 HB05 HC03
HC12 HC14